

**RESULT LIST**

2 results found in the Worldwide database for:  
**jp59190945** (priority or application number or publication number)  
(Results are sorted by date of upload in database)

**1 No English title available**

Inventor:

Applicant:

EC:

IPC: F02D9/02; F02D11/02; F02D11/04 (+9)

Publication info: JP59190945U - 1984-12-18

**2 PRODUCTION OF TETRACARBOXYLIC ACID**

Inventor: OKA HITOSHI; FUJIWARA HIDEETSU; (+1)

Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

EC:

IPC: C07C51/275; C07C61/06; C07C51/16 (+3)

Publication info: JP59190945 - 1984-10-29

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PRODUCTION OF TETRACARBOXYLIC ACID

**Patent number:** JP59190945  
**Publication date:** 1984-10-29  
**Inventor:** OKA HITOSHI; FUJIWARA HIDEETSU; YOSHIDA YOSHINORI  
**Applicant:** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C07C51/275; C07C61/06; C07C51/16; C07C61/00;  
(IPC1-7): C07C51/275; C07C61/06  
- **european:**  
**Application number:** JP19830064585 19830414  
**Priority number(s):** JP19830064585 19830414

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP59190945

PURPOSE: To obtain the titled compound useful as a raw material of polyamide or polyimide and a hardener for epoxy resin, etc., suppressing the production of NO<sub>x</sub>, by oxidizing hydroxy-dicyclopentadiene with nitric acid while keeping the oxygen partial pressure in the reaction system within a specific range. CONSTITUTION: 2,3,5-Tricarboxy-cyclopentylacetic acid is prepared by oxidizing hydroxy-dicyclopentadiene with nitric acid in the presence of a metallic salt catalyst such as ammonium metavanadate, sodium nitrite, etc., keeping the oxygen partial pressure in the reaction system to  $>=0.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$  (higher the better but preferably  $<=50\text{kg}/\text{cm}^2$  from the view point of safety). The reaction temperature is preferably 20-80 deg.C, especially 40-60 deg.C. By keeping the oxygen partial pressure within the above range, the generated NO is oxidized to nitric acid, the generation of NO<sub>x</sub> gas can be reduced remarkably, the concentration of nitric acid in the reaction liquid becomes high, and the yield of the objective compound by the crystallization and separation can be improved.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—190945

⑩ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 61/06  
51/275

識別記号 庁内整理番号  
8318—4H

⑪ 公開 昭和59年(1984)10月29日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④ テトラカルボン酸の製造方法

号日本合成ゴム株式会社内

② 特 願 昭58—64585

⑦ 発明者 吉田淑則

② 出 願 昭58(1983)4月14日

東京都中央区築地二丁目11番24

⑦ 発明者 岡仁志

号日本合成ゴム株式会社内

東京都中央区築地二丁目11番24

⑦ 出願人 日本合成ゴム株式会社

⑦ 発明者 藤原秀悦

東京都中央区築地二丁目11番24

号

⑦ 代理人 弁理士 川北武長

東京都中央区築地二丁目11番24

明細書

1. 発明の名称

テトラカルボン酸の製造方法

2. 特許請求の範囲

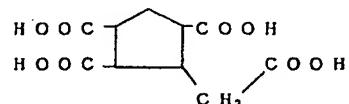
(1) ヒドロキシジシクロヘンタジエンを硝酸により酸化してテトラカルボン酸を製造する方法において、反応系の酸素分圧を0.5 kg/cm<sup>2</sup>G以上に保つことを特徴とするテトラカルボン酸の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、テトラカルボン酸の製造方法に関し、特にヒドロキシジシクロヘンタジエンからテトラカルボン酸である2, 3, 5-トリカルボキシシクロヘンチル酢酸(TCAと略称する)を効率良く製造する方法に関するものである。

一般にテトラカルボン酸は、ポリアミドまたはポリイミドの原料として、またエポキシ樹脂の硬化剤その他として有用であり、具体的にはビロメリット酸等の芳香族テトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸がよ

く知られており、また前記TCAは、次の構造式で示される脂環族テトラカルボン酸である。



このTCAの製造方法としては、工業的に安価に得られるジシクロヘンタジエンをオゾン分解し、更に過酸化水素により酸化する方法(英国特許第872, 355号明細書またはJ. Org. Chem. 第28巻、10号、2537~2541頁、1963年参照)、またはジシクロヘンタジエンを水和して得られるヒドロキシジシクロヘンタジエン(以下、H-DCAと略称する)を硝酸酸化する方法(ドイツ特許第1078120号明細書参照)が知られているが、前者の場合はオゾン分解する際に爆発性の高いオゾニドを生成するために工業的規模の生産では危険性が大きく、また後者の場合は、酸化反応時に加えるH-DCAの

供給量を調整することによって、比較的容易に反応抑制が行えるという反面、反応時に多量の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) ガスが発生するために、その回収および処理が繁雑であるという欠点があった。

本発明者らは、H-DCPから硝酸酸化によってTCAを製造する際に生成する  $\text{NO}_x$  を低減することを目的として、総意研究を重ねた結果、反応系の酸素分圧を  $0.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$  以上に保ちながら反応させることにより、発生する  $\text{NO}_x$  ガスの量を著しく減少することができ、さらにそのために硝酸の消費量をも著しく少なくできること、そのうえに、生成TCAを晶析単離する際の収率が向上することを見い出し、本発明に到達した。

本発明は、ヒドロキシジンクロベントジエンを硝酸により酸化してテトラカルボン酸を製造する方法において、反応系の酸素分圧を  $0.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$  以上に保つことを特徴とする。

本発明における使用原料であるH-DCPは、通常、ジクロベントジエンと水とを硫酸、酸性陽イオン交換樹脂等の触媒の存在下で反応させる

ことによって得られる。

また酸化剤である硝酸は、通常30重量%以上、好みしくは40~90重量%の濃度のものが用いられる。

本発明における反応は、発熱反応であるため、硝酸中にH-DCPを滴下し、除熱を行いながら反応させるのが一般的である。反応温度は一般に  $20\sim80^\circ\text{C}$  、特に  $40\sim60^\circ\text{C}$  の範囲が好みしい。反応温度が高すぎると副生物を多量に生じるので好みしくなく、また低すぎると反応速度が遅く、酸化に誘導期を生じる恐れがある。上記反応における触媒としては、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム、亜硝酸ソーダ、硝酸銅等の金属塩が好みしく、これらはH-DCPに対して一般に0.1モル%~5モル%用いられるが、無触媒でも可能である。

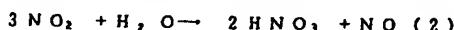
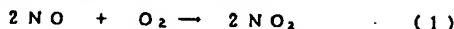
本発明においては、上記反応系の酸素分圧を  $0.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$  以上に保持する。具体的には酸素源である酸素または空気を酸化反応器供給して酸素分圧が  $0.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$  以上になるように昇圧し、反応

(3)

(4)

を開始する。酸素分圧は  $0.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$  以上であれば高いほど好みしいが、安全性の面から  $50 \text{ kg}/\text{cm}^2$  以下とすることが好みしい。酸素分圧が  $0.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$  に達しないと、反応の際の  $\text{NO}_x$  ガス抑制効果が充分に得られない。反応に際しては、一定時間毎に生成する  $\text{CO}_x$  ガスおよび  $\text{NO}_x$  ガスを抜き出し、その都度、酸素または空気を補給し、酸素分圧を  $0.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$  以上に保持する。これらの操作は自動的に行なうことができる。

上記のように酸素分圧を一定値以上に保って反応を行なうことにより、常圧(開放系)で反応を行なう場合に比較して、発生する  $\text{NO}_x$  ガスが著しく減少する。これは、次式(1)、(2)に示すように発生した  $\text{NO}$  が酸化されて硝酸を再生成するからである。このため、反応で消費する硝酸の量も減少することができる。



得られた反応液からTCAを回収する方法としては、例えは反応液をそのまま、もしくは濃縮し

た後冷却し、晶析するTCAを得る方法があるが、その際酸素分圧を一定値以上に保って反応を行うと、反応液中の硝酸濃度を高く保つことができ、溶解度の点から晶析単離する際のTCAの収率を向上させることができる。また、反応液から硝酸を留去した後、メタノールによってメチルエステル化し、TCAのメチルエステルとして回収することも可能である。

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に制約されるものではない。

#### 実施例 1

2ℓのステンレス(SUS316)製の反応器に70重量%硝酸  $1400\text{ g}$  およびメタバナジン酸アンモニウム  $0.28\text{ g}$  を仕込み、 $50^\circ\text{C}$  に昇温後、酸素を吹き込んで  $5 \text{ kg}/\text{cm}^2$  まで昇圧した。次に反応器内にH-DCPを  $100\text{ g}/\text{時}$  で供給すると共に、反応液を循環させ、該循環液を冷却しながら、反応器内の温度を  $60^\circ\text{C}$  に保った。2時間H-DCPを供給した後、さらに6時間反応

(5)

(6)

で生成するガスが出なくなるまで反応を続けた。その間に発生するガスは定期的に抜き出し、その濃度、酸素を吹き込んで 5 kg/cm<sup>2</sup>まで昇圧した。

反応器から抜き出したガスを全量捕集し、分析を行った結果を第1表に示した（ただし、酸素の分析値は除く）。なお、反応後の反応液中の硝酸濃度は 5.1 重量% であった。さらに反応液を 800 g まで濃縮し、20℃で 16 時間静置して、晶析した TCA を、メチルイソブチルケトンで洗浄し、乾燥して TCA の白色粉末 210 g を得た。

## 実施例 2

酸素分圧を 0.8 kg/cm<sup>2</sup> で反応を行う以外は、実施例 1 と同様に反応を行なった。その間、発生したガスを全量捕集し、分析を行った。結果を第1表に示した。なお反応後の反応液中の硝酸濃度は 4.5 重量% であった。さらに反応液を 800 g まで濃縮し、実施例 1 と同様に晶析精製を行って TCA の白色粉末 195 g を得た。

## 比較例 1

常圧近くの酸素分圧 0.2 kg/cm<sup>2</sup> で反応を行な

う以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。その間、発生したガスを全量捕集し、分析を行った結果を第1表に示した。なお、反応後の反応液中の硝酸濃度は 3.4 重量% であった。さらに反応液を 800 g まで濃縮し、実施例 1 と同様に晶析、精製を行って TCA の白色粉末 165 g を得た。

第1表

| 発生ガス種類           | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 |
|------------------|-------|-------|-------|
| CO               | 0.13  | 0.12  | 0.10  |
| CO <sub>2</sub>  | 0.85  | 0.87  | 0.89  |
| NO <sub>2</sub>  | 0.25  | 0.85  | 2.50  |
| NO               | 0.12  | 0.50  | 1.40  |
| N <sub>2</sub> O | 0.60  | 0.65  | 0.70  |
| N <sub>2</sub>   | 0.47  | 0.50  | 0.55  |

\* 裏中の数値は、原料 H-DCPに対するモル比を示す。

上記結果から明らかなように、本発明方法は、従来法に較べて生成する NO<sub>x</sub> 量が著しく少なく、

(7)

(8)

また反応後の硝酸濃度が高いため、硝酸の使用量も少なく、更に晶析単離して得られる TCA の収率が高いことがわかる。

代理人 弁理士 川北武長

(9)

**THIS PAGE BLANK**